

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-175134

(43)公開日 平成5年(1993)7月13日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 01 L 21/205  
B 05 B 1/02  
C 23 C 16/46

識別記号 庁内整理番号  
7454-4M  
7325-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁)

(21)出願番号 特願平3-179634

(22)出願日 平成3年(1991)7月19日

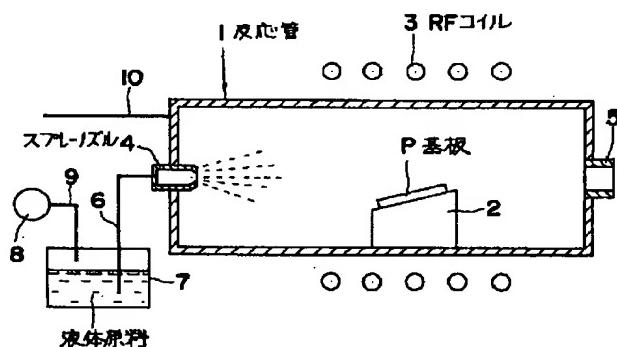
(71)出願人 000231235  
日本酸素株式会社  
東京都港区西新橋1丁目16番7号  
(72)発明者 津山 朝子  
神奈川県川崎市幸区塚越4-320 日本酸  
素株式会社内  
(72)発明者 山崎 浩  
神奈川県川崎市幸区塚越4-320 日本酸  
素株式会社内  
(72)発明者 林田 茂  
東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸  
素株式会社内  
(74)代理人 弁理士 木戸 一彦 (外1名)

(54)【発明の名称】 気相成長方法及び装置

(57)【要約】

【目的】 従来と同等の品質の薄膜が得られ、かつ、従来より遙かに薄膜の成長速度を高めることができる気相成長方法及び装置を提供する。

【構成】 液体原料をスプレー・ノズル4から霧状にして反応管1内の基板P上に供給し、該基板P上でガス化し、熱分解させて薄膜を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体原料を霧状にして反応管内の基板上に供給し、該基板上でガス化し、熱分解することを特徴とする気相成長方法。

【請求項2】 液体原料を霧状にして反応管内に導入し、次いで該霧状の液体原料を加熱して一部若しくは全部を気化させた後、基板上に供給し、該基板上で熱分解することを特徴とする気相成長方法。

【請求項3】 内部に配置した基板を加熱する手段を設けた反応管の一端部に、前記基板に向けて液体原料を霧状に噴霧する噴霧手段を設けたことを特徴とする気相成長装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、室温・常圧で固体もしくは液体の原料を用いた気相成長方法及び装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 周知のように、気相成長方法は、反応管内の所望の温度に加熱された基板上に原料ガスを供給して該基板上で熱分解させ、熱分解に伴って生ずる反応生成物を前記基板上に堆積させて薄膜を形成するものである。

【0003】 この場合、原料が室温・常圧で固体のときは、原料を所望の温度に加熱した原料容器内に収納するとともに、該容器内に高温のキャリアガスを導入し、該キャリアガスに原料の蒸気（原料ガス）を同伴させて反応管内の前記基板上に供給し薄膜を形成する。

【0004】 この際、基板上での薄膜の成長速度は、基板上に供給される原料ガスの量が多いほど高まるので、前記固体の原料を用いた気相成長では、前記原料容器またはキャリアガスを高温にして原料の蒸気圧を高め、反応管に供給する原料ガスの量を増加している。なお、原料が液体の場合は、原料内にキャリアガスをバーリングさせることにより、前記同様にして基板上に原料の蒸気（原料ガス）を供給している。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記従来方法では、原料容器または該容器に導入するキャリアガスの温度を原料の分解温度以上に高めることはできない。このため、基板上に供給できる原料ガスの最大量は、前記分解温度に制約され、これ以上に薄膜の成長速度を高めることはできなかつた。

【0006】 また、複数の原料を用いて基板上に薄膜を製造する場合、複数の原料は比較的高温の原料ガスの状態で混合されてキャリアガスに同伴されるため、各原料ガスが反応してしまうことがある。この場合は、それぞれの原料ガスを、個々に反応管内に供給し、基板の近傍で混合する必要があり、構造が複雑になる不都合があつた。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、前記不都合を解決すべく種々考究した結果、固体もしくは液体の原料の蒸気をキャリアガスに同伴させるのではなく、原料を液状にして反応管内に噴霧し、噴霧により得られる霧状の原料を基板上に供給しても従来と同等の品質の薄膜が得られ、かつ、従来より遙かに薄膜の成長速度を高められることを知見した。

【0008】 本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、本発明の気相成長方法は、第1の構成として、液体原料を霧状にして反応管内の基板上に供給し、該基板上でガス化し、熱分解することを特徴とし、第2の構成として、液体原料を霧状にして反応管内に導入し、次いで該霧状の液体原料を加熱して一部若しくは全部を気化させた後、基板上に供給し、該基板上で熱分解することを特徴としている。

【0009】 また、本発明の気相成長装置は、内部に配置した基板を加熱する手段を設けた反応管の一端部に、前記基板に向けて液体状の原料を霧状に噴霧する噴霧手段を設けたことを特徴としている。

## 【0010】

【作用】 本発明の第1の構成によれば、液体原料は霧状、即ち微小なエアロゾル状態で基板上に供給され、基板及び該基板を載置する保持台からの熱により、霧状のまま、基板に付着することなく直ちにガス化し、次いで熱分解して基板上に反応生成物が堆積し薄膜が形成される。

【0011】 なお、反応管内に噴霧するための液体原料としては、原料自体が室温・常圧で粘度の低い液体の場合にはそのまま用いることができ、原料自体が室温・常圧で固体の場合、または、粘度の高い液体の場合には有機溶剤に溶解して用いることが望ましい。特に原料としてDPM（ジピバロイルメタン）系の原料を用いる場合には、有機溶剤としてTHF（テトラヒドロフラン）、トリメチルアミン、DPM等を用いると、原料が重合しやすい場合に重合を抑え、原料が分解しやすい場合に分解を抑える作用があり、しかも形成される薄膜に悪影響を与えることがないので効果的である。

【0012】 このように、本発明方法では液体原料を用いるが、液体原料は予め所望の濃度に精密に調整でき、また、噴霧量も精密に制御できるので、薄膜の品質としては従来と同等にすることができる。

【0013】 そして特に、本発明方法は、原料を液状にして反応管に導入するので、原料ガスをキャリアガスに同伴させる従来方法に比べ、原料の濃度を遥かに高めることができ、多量の原料ガスを基板上に供給できるので、薄膜の成長速度を高め生産性を向上することができる。

【0014】 次に、本発明の第2の構成によれば、反応管内に導入された前記霧状の原料を加熱し、霧状の原料

の一部若しくは全部を気化させてから基板上に供給するので、原料が全て霧状のまま基板上に供給される前記第1の構成の場合に比べ基板の温度を下げる事ができる。これは、既に薄膜が形成された基板上に更に薄膜を形成する多層薄膜を行う場合に有効で、既に形成された薄膜に熱的影響を与えないようにして気相成長を行うことができる。

## 【0015】

【実施例】以下、本発明を、図面に示す実施例に基づいて、さらに詳細に説明する。

【0016】まず、図1は本発明に係る気相成長装置の第1実施例を示すもので、図中、1は本装置を構成する反応管である。反応管1の内部には、基板Pを保持するための保持台2が設けられ、該保持台2に対応する位置の反応管1の外周には、該保持台2を加熱するためのRFコイル3が設けられている。これら保持台2及びRFコイル3は、基板Pを加熱する手段であり、基板PはRFコイル3による保持台2の誘導加熱に伴う熱伝導により所望の温度に設定される。

【0017】また、反応管1の一端部にはスプレーノズル4(噴霧手段)が、他端部には排気管5が設けられ、スプレーノズル4は、管6を介して液体原料を貯蔵する容器7の液相部に連通し、該容器7の気相部には、適宜な加圧手段8が管9を介して連通している。なお、10は薄膜の形成に必要な他の原料ガス、または、酸素ガス等を導入する管で必要に応じて設けられるものである。

【0018】上記構成において、基板Pを所望の温度にするとともに、加圧手段8を作動させると、容器7内の液状の原料は、管6を介してスプレーノズル4に導入され、基板P側に向けて噴霧される。これによって、液状の原料は霧状になって基板P上に供給され、該基板P上でガス化し、次いで熱分解して反応生成物が基板P上に堆積し薄膜が形成される。

【0019】次に、図2は第2実施例装置の要部を示すもので、前記第1実施例装置の反応管1内に円筒状のヒーター11を設け、スプレーノズル4から噴霧された霧状の原料が該ヒーター11の中央空部を通過し、通過する際に加熱されて一部若しくは全部がガス化されて基板P上に供給されるよう構成したもので、本装置によれば、前記図1の装置の場合より基板の温度を下げることができるので、多層薄膜の形成に有効である。なお、前記ヒーター11を設ける以外に、霧状の原料にマイクロ波、赤外線ランプ、水銀ランプ、レーザー光などを照射して気化させることも有効である。

【0020】図3は第3実施例装置の要部を示すもので、前記図2のヒーター11の位置に、同心二重のガス供給リング12を設け、スプレーノズル4から噴霧された霧状の原料が該リング12の中央空部を通過するよう構成するとともに、該リング12の内周面12a全体から高温の不活性ガスを反応管1の中心方向に向けて噴

射するよう構成したものである。

【0021】上記構成によれば、スプレーノズル4から噴霧された霧状の原料は、リング12の中央空部を通過する際に、高温の不活性ガスにより気化されるとともに、高温の不活性ガスによって包まれ、霧状の原料が反応管1の内面に付着して減少することなく基板Pに供給されるようにするとともに、これによって反応管1のスプレーノズル4周辺を清浄に保持できるようにしたものである。

10 【0022】【実験例】本発明方法を従来方法と比較するため、原料として、Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Cu(DPM)<sub>2</sub>, Ca(DPM)<sub>2</sub>, Sr(DPM)<sub>2</sub>を用いて基板上にBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>でなる超伝導薄膜を形成する実験を行った。

【0023】本発明方法の実験装置としては、前記図1の装置を用い、前記各原料をDPMを用いて溶解し、液体原料とした。また、従来方法は、前記図1の装置の反応管と同一のものを用い、前記各原料を原料容器内に収納するとともに、該容器内にキャリアガスを導入して各原料の蒸気を同伴させ、気相成長を行った。なお、いずれの場合も、基板の温度は700°Cとし、また、反応管内に管10を介して酸素ガスを1リットル/分の割合で供給した。

【0024】この結果、従来方法により原料ガスを基板に供給する場合、原料容器およびキャリアガスの温度は200°Cが限界であり、この温度を維持して、即ち基板に最大量の原料を供給して薄膜の成長速度を測定した結果、30nm/時であった。これに対し、本発明方法では、液体原料中の各原料を適量にして行った結果、13000nm/時の割合で薄膜が成長し、さらに薄膜の成長速度を向上できることが判った。また、両方法で5回気相成長を行い、得られた薄膜の臨界電流密度を測定した結果、共に10~20万A/cm<sup>2</sup>の範囲に入っていたり、薄膜の品質としてはほぼ同等であった。

## 【0025】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、液体原料を霧状にして基板上に供給し、気相成長を行うので、従来より遙かに多量の原料ガスを基板上に供給でき、薄膜の成長速度を高めて生産性を向上することができる。

40 【0026】また、複数の原料を同時に用いて薄膜の製造を行う場合、本発明では、複数の原料を液状にして混合し、かつ、反応管には室温程度の温度で供給できるから、従来方法ではガス状であるため、または、高温であるために反応してしまう原料であっても、反応させずに混合して供給することができ、装置の構造を簡素なものにすることができます。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1実施例を示す気相成長装置の系統図である。

50 【図2】 本発明の第2実施例を示す反応管部分の断面

5

6

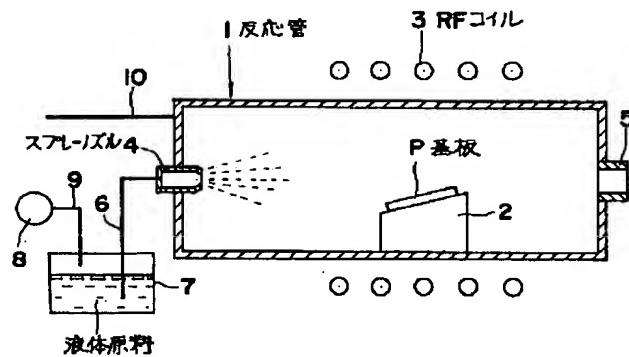
図である。

【図3】 本発明の第3実施例を示す反応管部分の断面  
図である。

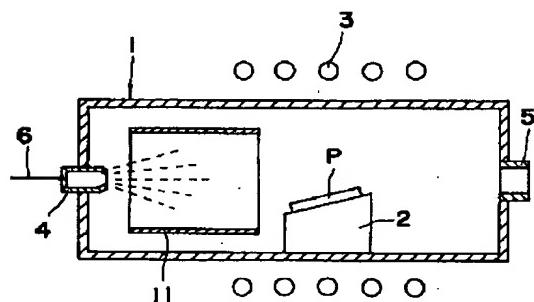
【符号の説明】

1…反応管 2…保持台 3…RFコイル 4…  
スプレーノズル  
5…排気管 7…容器 8…加圧手段 11…ヒ  
ーター 12…ガス供給リング P…基板

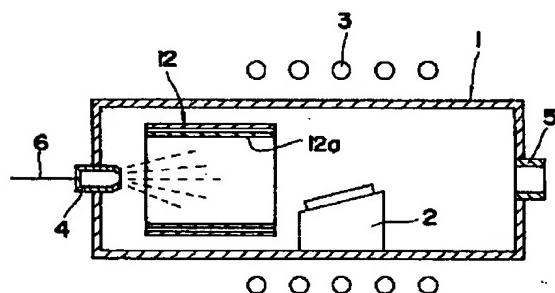
【図1】



【図2】



【図3】



整理番号 34002076

発送番号 332228

発送日 平成14年10月 9日 1 / 2

## 拒絶理由通知書

特許出願の番号

特願2000-119023

起案日

平成14年10月 1日

特許庁審査官

加藤 浩一 8617 4R00

特許出願人代理人

後藤 洋介 (外 1名) 様

適用条文

第29条第2項

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

### 理 由

この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記の刊行物に記載された発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。

#### 記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

- ・ 請求項 1 - 6
- ・ 引用文献等 1 - 4

#### ・ 備考

引例1に記載された発明において、液状の半導体形成材料として、引例2に記載されたシビニルシロキサンビスベンゾクロブテンモノマーを用いることは当業者が容易になし得たことである。

エアロゾルの径、キャリアガスの流量等は設計事項であり、実験等により好適な値を得ることは当業者が容易になし得たことである。

気化装置を反応室に直結することは当業者が容易に想到し得たことである（引例3の図6、引例4の図面）。

#### 引 用 文 献 等 一 覧

1. 特開平03-008330号公報
2. 特開2000-012532号公報
3. 特開平08-288242号公報

発送番号 332228

発送日 平成14年10月 9日 2 / 2

4. 特開平05-175134号公報

先行技術文献調査結果の記録

・調査した分野 I P C 第7版 H 0 1 L 2 1 / 3 1 , H 0 1 L 2 1 / 2 0 5

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせ、または面接のご希望がございましたら下記までご連絡下さい。

特許審査第三部金属加工 加藤 浩一  
TEL. 03(3581)1101 内線3425  
FAX. 03(3580-6905)